

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-133464

(43)Date of publication of application : 12.05.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 10-304906

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 27.10.1998

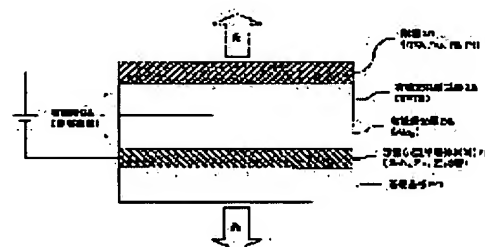
(72)Inventor : SUZUKI MOTOFUMI
OZAWA TAKAHIRO
FUJIKAWA HISAYOSHI
MIURA ATSUSHI
TAGA YASINORI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having high luminous characteristics, good durability and excellent in actual usage.

SOLUTION: In an organic EL element having an anode 30, a cathode 22 and an organic layers 24 comprising one or plural layers sandwiched between them, a transparent electrode or a metal electrode with large work function such as ITO and Au, for example, is used for the anode 30, and an (n) type semiconductor material which has a large gap, is transparent in a visible light region and has a small work function is used for the cathode 22. In the band gap of the semiconductor material used for the cathode 22 is not less than 3.0 eV, it is transparent in the visible light region and can be used for the transparent electrode. In addition, if the semiconductor material has almost the same level of electron affinity as electron affinity of the adjacent organic layer 24, an energy spike of the cathode 22 on the boundary surface between the cathode and the organic layer 24 can be made small. If the work function of the semiconductor material is smaller than the work function of the adjacent organic layer 24, an energy barrier is prevented from being formed between the organic layer 24 and the cathode 22. Semiconductor or GaN compound is suitable for the (n) type semiconductor material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **18.09.2000**

[Date of sending the examiner s decision of rejection] 10.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner s decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner s decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Organic electroluminescence devices which are the organic electroluminescence devices which consist of an anode plate and cathode, and an organic compound layer (one layer or two or more layers) pinched by these, and are characterized by using the large metal or large transparent electrode of a work function, and a band gap being greatly transparent in a light field as said cathode, and using the semiconductor material of small n mold of a work function as said anode plate.

[Claim 2] Said semiconductor materials are organic electroluminescence devices to which a band gap is 3.0eV or more in organic electroluminescence devices according to claim 1, and it is a value comparable as the electron affinity of the organic layer which an electron affinity adjoins, and a work function is characterized by being smaller than the work function of the adjoining organic layer when it is made n mold by doping.

[Claim 3] Organic electroluminescence devices characterized by having further the thin film transistor using said some of semiconductor materials which constitute said cathode as an active layer in organic electroluminescence devices according to claim 1 or 2, and controlling luminescence with a component by this thin film transistor.

[Claim 4] It has a color conversion layer for considering as the color of a request of the luminescence light injected out of a component further in the organic electroluminescence devices of any one publication of claim 1 - claim 3. This color conversion layer It is constituted by said semiconductor material with which said cathode formed using said semiconductor material was formed apart from said cathode in part at least. Organic electroluminescence devices characterized by adjusting a presentation to this semiconductor material according to a conversion color, or adding the impurity of predetermined concentration according to a conversion color.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electroluminescence devices (henceforth an organic EL device) using an organic compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, with the advance of an information society, rather than the conventional CRT, it is a low power and the needs for a thin display are increasing. There are a liquid crystal display and a plasma display as such a display, and it is already put in practical use. However, the needs of a time are developed further and low-power-izing and clear full color-ization are desired further.

[0003] Recently, the expectation for the organic EL device using an organic compound is growing against the background of those needs. As structure of a component reported until now, it has the structure where the organic compound layer (one layer or two or more layers) was pinched between an anode plate and cathode, and there is two-layer structure or a three-tiered structure as an organic compound layer.

[0004] There is structure (USP No. 5, 085947, JP,2-250952,A, Appl.Phys.Lett.55. P1489 (1989)) where the luminous layer and the electronic transporting bed were formed as an example of two-layer structure between the structure (JP,59-194393,A, Appl.Phys.Lett.51,913 (1987)) or the anode plate where the electron hole transporting bed and the luminous layer were formed between an anode plate and cathode, and cathode. Moreover, as an example of a three-tiered structure, there is structure (Appl.Phys.Lett.57,531 (1990)) where the electron hole transporting bed, the luminous layer, and the electronic transporting bed were formed between an anode plate and cathode. Moreover, the monolayer structure (Nature, 347,539 (1990), Appl.Phys.Lett.61,761 (1992)) which gave all the roles to the monolayer is also reported by a macromolecule and mixed stock.

[0005] Drawing 8 shows the configuration of the organic EL device generally known. This component is equipped with the two-layer structure where the luminous layer 16 which is an organic compound layer, and the electron hole transporting bed 14 were formed between the anode plates 12 and cathode 18 which were prepared on the transperance substrates 10, such as glass, so that it may illustrate. The luminous layer 16 in this case has also achieved the function of an electronic transporting bed.

[0006] The luminescence mechanism in these organic EL devices emits the fluorescence of an organic compound, and the light of the same wavelength, when the electron hole poured in from the anode plate 12 and the electron poured in from cathode 18 reach a luminous layer 16 through the electron hole transporting bed 14 or an electronic transporting bed, and makes the excitation state of the organic compound which constitutes a luminous layer 16 by recombining there and the excitation state returns to a ground state.

[0007] The organic compound used as a charge of luminous layer lumber is an ingredient in which strong fluorescence is shown. As an usable ingredient, organic compounds various until now are reported to the above-mentioned electron hole transporting bed 14, the luminous layer 16, and the

electronic transporting bed.

[0008] For example, aromatic series tertiary amine is reported as an ingredient of an electron hole transporting bed. As an ingredient of a luminous layer 16, the aluminum tris oxine (JP,59-194393,A, JP,63-295695,A) expressed with the following chemical formulas, and a styryl amine derivative and a styryl benzene derivative (JP,2-209988,A) are reported. Moreover, the OKISA diazole derivative etc. is reported as an ingredient of an electronic transporting bed (63 Appl.Phys.Lett. 2032 (1993)).

[0009] Furthermore, there are a compound of not only the compound of these low molecular weight but the amount of giant molecules or many examples of a report, and the property especially with the Pori (P-phenylenevinylene) system derivative (Nature, 347,539 (1990)) good also with the component of monolayer structure is acquired.

[0010] As an electrode for on the other hand pouring an electron and an electron hole into these organic substance efficiently, metals, such as small Mg of a work function and calcium, or the alloy which makes them a principal component is used for cathode 18, and general ITO (Indium Tin Oxide) as a transparent electrode is used for the anode plate 12.

[0011] And the organic EL device which used these ingredients is seen from the luminescent color and brightness, and the engine performance of enough as a light emitting device is in practical use level.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, these organic EL devices have not yet resulted in practical use. The greatest cause is in the endurance of a component being scarce.

[0013] They are several 1000 cd/m² in first stage by adopting various component structures and organic compounds until now. Although high brightness consists of about direct-current-voltage 10V, by continuation actuation or the mothball, degradation of properties, such as lowering of brightness and lifting of driver voltage, took place, and this has barred utilization of an organic EL device.

[0014] The problem of the injection efficiency of the electron in an electrode interface and an electron hole is raised to one of the important factors which determines the life of a component. In an electrode interface, if the injection efficiency of an electron and an electron hole is bad, the power which drives a component will go up, as a result degradation of a component will be caused. Furthermore, improvement in the injection efficiency of the electron in an electrode interface and an electron hole is desired also from a viewpoint of power consumption.

[0015] The energy level of the typical ingredient which constitutes an organic EL device in drawing 9 was shown. When the laminating of these ingredients is carried out, it is thought that an electronic state as shown in drawing 10 is taken. In this case, the obstruction of energy over an electron exists by the interface of Cathode Mg and a luminous layer (aluminum quinolinol complex Alq3). Similarly, the energy barrier over an electron hole exists also in the interface of an anode plate and an electron hole transporting bed. Such existence of an obstruction is not desirable in order to reduce the injection efficiency of an electron or an electron hole.

[0016] Generally, in order to pour an electron and an electron hole into the aforementioned organic material efficiently, it is necessary to abolish the energy barrier in an interface, and, for that purpose, the small ingredient of a work function is used for cathode, and if the big ingredient of a work function is used for an anode plate, it is supposed that it is good.

[0017] It is desirable for the work function of the transparent electrode ITO of cathode and an anode plate conventionally used although it is necessary to make either into a transparent electrode at least to be large, and to use for an anode plate with an organic EL device, here. It is necessary to use the small metal of a work function for cathode inevitably. Although there are alkali metal, such as Li, Na, Mg, and calcium, and alkaline earth metal in the small metal of a work function, since these are very activity metals, they are the cause of reducing the endurance of a component. Moreover, when it thinks as a cathode material, the work function cannot say that it is not necessarily sufficiently small, either. On the other hand, the work function of ITO used for an anode material cannot say that it is so large enough that an obstruction is not made from an interface with an electron hole transport ingredient, either. Therefore, for improvement in the effectiveness of a component, and endurance, development of a new electrode material is important.

[0018] Using a diamond is indicated by USP NO.5349209 as a cathode material (electronic injection layer). However, a diamond has the problem that electric resistance is too large, in order it is difficult to make it a good n-type semiconductor and to use for a cathode material etc. Moreover, since the electron affinity of a diamond is very small, a big energy spike cannot arise in an interface with an organic layer, and an electron cannot be efficiently poured into it.

[0019] Moreover, the example in which one side [at least] inserted the carrier impregnation layer of an inorganic semi-conductor layer in JP,1-312874,A and JP,2-196475,A between transparence or the electrode layer of translucency is indicated. However, in these examples, since the translucency of the semi-conductor to be used is not sufficiently high, luminescence will be absorbed in a semi-conductor layer and reduces effectiveness. Furthermore, the electronic state in an organic layer and a semi-conductor layer interface is not taken into consideration, but there are an energy barrier over the carrier in an interface and a problem that the injection efficiency of a carrier does not necessarily improve by existence of a notch.

[0020] Moreover, when the display of the image using these organic EL devices is considered, in order to give only the engine performance in which the liquid crystal display component which progressed highly can be opposed, the active driving method and multiple-color-izing which used the thin film transistor (TFT) are indispensable. However, since the organic substance used for a luminous layer etc. is weak with moisture, the plasma, heat, etc., it has also been a problem that a remarkable limit is imposed on application of the conventional semi-conductor ultra-fine processing technology.

[0021] This invention aims at offering the technique which solves the problem in these organic EL devices, and makes realizable manufacture of the display using this organic EL device etc.

[0022]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, this invention has the following descriptions.

[0023] First, this invention is organic electroluminescence devices which consist of an anode plate and cathode, and an organic compound layer (one layer or two or more layers) pinched by these, and the large metal or large transparent electrode of a work function is used as an anode plate. On the other hand, as cathode, a band gap is greatly transparent in a light field, and is characterized by using the semiconductor material of small n mold of a work function.

[0024] A n-type semiconductor transparent in a light field can be used as a transparent electrode, and compared with alkali metal, alkaline earth metal, etc. which were further used as cathode conventionally, since it is chemically stable, it can control the corrosion of an electrode, and property degradation of the component by oxidation etc., and it becomes possible to raise a component life of it.

[0025] Moreover, since it becomes unnecessary to not necessarily make an anode plate transparent when the above semi-conductors are used for cathode, a metal with a more big work function can be used. The metals with a bigger work function than ITO used for the anode plate with the conventional component are nickel, Pd, Ir, Pt, Au, etc., there is much stable matter chemically and the width of face of ingredient selection spreads. Therefore, since any electrode of an anode plate and cathode is chemically stable in the organic electroluminescence devices of this invention compared with the conventional component which used alkaline earth metal for cathode and used ITO for the anode plate, the very high component of endurance can be offered.

[0026] Furthermore, in the organic electroluminescence devices of this invention, when doped by the semiconductor material used as the above-mentioned cathode at n mold, the work function is sufficiently small. Therefore, compared with the conventional component, it is small in the work function of cathode, the work function of an anode plate can be enlarged, an electrode and the energy barrier over the electron and electron hole in an interface of an organic layer can be abolished, and an electron and an electron hole can be injected into an organic layer very efficiently. Therefore, as a property of a component, the thing with high brightness for which an efficient property is acquired becomes possible by the low battery.

[0027] Moreover, other descriptions of this invention are values with the above-mentioned semiconductor material comparable as the electron affinity of the organic layer which a band gap is

3.0eV or more, and an electron affinity adjoins, and when they are used as n mold by doping, they are that a work function is smaller than the work function of the adjoining organic layer.

[0028] Thus, if the band gap of the semiconductor material used as cathode is 3.0eV or more, it will become it is almost transparent in a light field, and possible to use as a transparent electrode. Moreover, if it is an electron affinity comparable as the electron affinity of the adjoining organic layer, the spike of the energy in an interface with the organic layer of this cathode can be made small. Furthermore, if the work function of a semiconductor material is smaller than the work function of the adjoining organic layer, it can prevent that an energy barrier will be formed between an organic layer and cathode. Therefore, it becomes possible to obtain the component which luminescence brightness was efficiently high by the low battery since it was able to pour into an organic layer, and whose endurance was high, and was excellent in practicability in the electron and the electron hole by using such a semiconductor material as cathode.

[0029] Although compound semiconductors, such as a GaN system, an AlN system, a ZnO system, and a ZnS system, etc. are applicable as such a semiconductor material, for example, especially the GaN system compound semiconductor is chemically [can produce n mold comparatively easily, and have an electron affinity comparable as the electron affinity of the organic substance generally used, and] stable, and since ultra-fine processing technology is established, it is suitable as cathode of organic electroluminescence.

[0030] Other descriptions of this invention are having the thin film transistor using said some of semiconductor materials which constitute said cathode as an active layer, and controlling luminescence with a component by this thin film transistor in above-mentioned organic electroluminescence devices.

[0031] Since the current which flows into an organic layer is controllable by this thin film transistor, two or more organic electroluminescence devices are formed on a substrate, it is easy to make each component emit light selectively, and it can consider as the high display of display quality. Moreover, since the active layer of this thin film transistor can be made to use also [cathode / which consists of the above semiconductor materials / component], the increment in the production process by making a thin film transistor for each component can be suppressed to the minimum. Moreover, if the anode plate of an organic layer or cathode, and a thin film transistor are formed with a different ingredient, the contact resistance in the connection of a component electrode material and a thin film transistor will be added, and the current passed to the possession-in-portions machine electroluminescence devices will decrease. However, if the active layer of a thin film transistor and the cathode of organic electroluminescence devices are made to make it serve a double purpose like this invention, it will become possible to produce a dramatically efficient component.

[0032] Still more nearly another description of this invention is equipped with a color conversion layer for above-mentioned organic electroluminescence devices to consider as the color of a request of the luminescence light injected out of a component. It is that this color conversion layer is constituted by said semiconductor material with which said cathode formed using said semiconductor material was formed apart from this cathode in part at least, and a presentation is adjusted to this semiconductor material according to a conversion color, or the impurity of predetermined concentration is added according to a conversion color.

[0033] There was a trouble that fluorescence intensity will fall if aging of fluorescence quantum efficiency is large when the binder which consists of a fluorochrome or a fluorescent pigment, resin, etc. is used, and a long duration activity is carried out, a color conversion layer deteriorated as a color conversion layer like before in the problem that the luminescent color will also change, and the process which forms the other layers of organic electroluminescence devices, and fluorescence effectiveness tends to fall. However, or it is equal to the semiconductor material which constitutes cathode in general, in order to form a color conversion layer with the same ingredient, the optical transfer characteristic in which the color conversion layer which consists of such a semiconductor material carried out long duration stability is demonstrated. For example, when the semiconductor material of organic electroluminescence devices is a GaN system semi-conductor, for example, an InGaN system semi-conductor can be applied as a color conversion layer. Even if luminous efficiency carries out the long

duration activity of such an ingredient highly, there is almost no lowering of a property. Moreover, while various luminescent color is realizable by controlling a presentation and also micro processing becomes producible [an easy and high definition multicolor light emitting device], since it is a stable ingredient, there is also no property lowering in an after process. Moreover, since using also as some cathode materials is possible, a color conversion layer can be formed directly under an organic layer (electronic transporting bed), for example, a luminous layer, and luminescence by the luminous layer can be changed efficiently.

[0034]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt (henceforth an operation gestalt) of suitable implementation of this invention is explained using a drawing.

[0035] [Operation gestalt 1] drawing 1 shows the configuration of the organic EL device concerning this operation gestalt 1. In an organic EL device, in order to pour in an electron and an electron hole efficiently to the organic layer 24 pinched between cathode 22 and an anode plate 30, it is necessary to use the small cathode 22 of a work function, and the big anode plate 30 of a work function.

Conventionally, as mentioned above, although there was a fixed viewpoint which uses cathode as a metal and uses an anode plate as a transparent electrode, on the other hand with this operation gestalt 1, the band gap uses the large metallic material of a work function as an anode plate 30 as cathode 22 using the n-type-semiconductor ingredient large and transparent in a light field.

[0036] As a semi-conductor which can be used for cathode 22 like this operation gestalt 1, there are a GaN system compound semiconductor, an AlN system compound semiconductor, a ZnO system compound semiconductor, a ZnS system compound semiconductor, etc. These semiconductor materials have a large band gap, an electron affinity is small, and when Si etc. is doped and it is made n mold, compared with alkali metal or alkaline earth metal, the work function is equivalent or becomes smaller than it. Moreover, it is also possible to make electric resistance sufficiently small. If a band gap is furthermore 3eV or more, since it is almost transparent, in a light field, it can use as a transparent electrode. Moreover, since it is chemically stable compared with alkali metal or alkaline earth metal, such a semi-conductor can control the corrosion of an electrode, and degradation of the component by oxidation.

[0037] In order to make small the energy spike in an interface with the organic layer 24 (this operation gestalt 1 organic luminous layer 26) which adjoins cathode 22 here, it is desirable for the difference of the semi-conductor which is cathode 22, and the electron affinity of an organic layer 24 to be small. If such conditions are taken into consideration, a gallium nitride (GaN) system compound semiconductor ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_y\text{N}_{1-y}$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) is suitable as cathode 22. This GaN system compound semiconductor can produce n mold comparatively easily, and has an electron affinity comparable as the electron affinity of the organic substance generally used for a luminous layer etc., and is because it is chemically stable. Furthermore, ultra-fine processing technology is established and this GaN system compound semiconductor is the most desirable as cathode 22 of an organic EL device also from this point.

[0038] When the above semi-conductors are used for cathode 22, the big metal of a work function can be used for an anode plate 30. The metal with a larger work function than ITO used for the anode plate with the conventional component has nickel, Pd, Ir, Pt, Au, etc., and there is much stable matter chemically. Therefore, compared with the conventional component which used alkaline earth metal for cathode and used ITO for the anode plate, the component of any electrode of cathode and an anode plate shown with this operation gestalt 1 is chemically stable, and can make endurance very high. However, ITO may be used as an anode plate 30, a completely transparent organic EL device can be constituted in this case, and light can be taken out also from an anode plate side.

[0039] Moreover, not only endurance but the luminous efficiency of the organic EL device concerning this operation gestalt 1 itself improves. For example, when a GaN system semi-conductor is used for cathode 22 and the triphenylamine tetramer TPTE is used for an anode plate 30 as Au and a luminous layer 26 as the aluminum quinolinol complex Alq3 and an electron hole transporting bed 28, drawing 2 shows the energy level in case each class is isolated. Since a component is constituted, the energy level

at the time of carrying out the laminating of these layers is shown in drawing 3 .

[0040] the case where the electron affinity of GaN is 2.7eV and it is made n mold as first shown in drawing 2 -- a work function -- this value -- almost -- until comparable -- it becomes small. On the other hand, the work function of Au of an anode plate 30 is 5.1eV. Compared with the electrode used for the conventional component, the work function of cathode 22 is small, and since the work function of an anode plate 30 is large; an electrode and the energy barrier over the electron or electron hole in an interface of an organic layer do not exist so that he can understand from the comparison with drawing 9 and drawing 3 . For this reason, an electron and an electron hole can be injected into an organic layer very efficiently. Therefore, it becomes possible by impressing a low battery between an anode plate 30 and cathode 22 to realize the organic EL device of an efficient luminescence property with high brightness.

[0041]

[Example 1] One examples, such as manufacture conditions of the organic EL device concerning this operation gestalt 1 shown below at drawing 1 , are shown.

[0042] (1) The GaN membrane formation GaN was manufactured with the vapor growth by metal-organic chemical vapor deposition (it is described as "MOVPE: Metal Organic Vapor Phase Epitaxy" below). The used gas Ammonia (NH₃), GYARIAGASU (H₂), Trimethylgallium (Ga₃ (CH₃)) (it is described as "TMG" below), Trimethylaluminum (aluminum₃ (CH₃)) (it is described as "TMA" below), Trimethylindium (In₃ (CH₃)) (it is described as "TMI" below), They are a silane (SiH₄), diethylzinc (Zn₂ (C₂H₅)) (it is hereafter described as "DEZ"), magnesium cyclopentadienyl (Mg₂ (C₅H₅)) (it is described as "CP2Mg" below), an arsine (AsH₃), and dimethyl zinc (it is described as "DMZ" below).

[0043] First, organic washing and heat treatment washed the a-th page of the single crystal silicon on sapphire which is a substrate 20, and the susceptor laid in the reaction chamber of MOVPE equipment was equipped with silicon on sapphire 20 by making this a-th page into a principal plane. Next, it is H₂ at ordinary pressure. Silicon on sapphire 20 was baked at the temperature of 1100 degrees C with the sink to the reaction chamber for about 30 minutes by part for 2l./of the rates of flow. Next, temperature is held at 1150 degrees C and it is H₂. 20l. a part for /and NH₃ It is 10l. a part for /and TMG A part for 1.7x10⁻⁴mol/, and H₂ The silane diluted by 0.86 ppm by gas was introduced by part for 20x10⁻⁸mol/, and the cathode 22 for organic electroluminescence which consists of about 2.0 micrometers of thickness and the n mold GaN of a silicon (Si) dope was produced.

[0044] (2) The organic luminous layer 26 was formed on the cathode (GaN) 22 produced by the approach of the membrane formation above of an organic electroluminescence layer and an electrode layer. About 600A (Alq₃) of aluminum quinolinol complexes was formed with the vacuum deposition method the condition for degree of vacuum abbreviation 2x10⁻⁷Torr and evaporation rate/of about 30A, and, specifically, this was made into the organic luminous layer 26. Moreover, about 600A (TPTE) of triphenylamine tetramers was formed on a luminous layer 26 and these conditions, and this was made into the organic electron hole transporting bed 28.

[0045] The anode plate 30 was formed by forming about 1000A of Au(s) by part for degree of vacuum 1x10⁻⁶Torr and evaporation rate/of about 150A.

[0046] The magnitude per piece of the organic EL device obtained as mentioned above is 3mmx3mm, and was produced on [six] the 25mmx 35mm substrate 20.

[0047] As an example 1 of a comparison, 1500A of ITO(s) was formed by the RF magnetron sputtering method on the glass substrate, and it considered as the anode plate 30, and after vapor-depositing an electron hole transporting bed and 600A of luminous layers at a time by the same approach as the above on it, vacuum deposition of the MgAg electrode was carried out, and the organic EL device for a comparison was produced.

[0048] As an example 2 of a comparison, 1500A of ITO(s) was formed by the RF magnetron sputtering method on the glass substrate, and it considered as the anode plate 30, and after vapor-depositing an electron hole transporting bed and 600A of luminous layers at a time by the same approach as the above on it, 5A of LiF(s) was vapor-deposited, 1500A vacuum deposition of the aluminum electrode was carried out on it, and the organic EL device for a comparison was produced.

[0049] (3) characterization -- negative direct current voltage was impressed to each anode plate side of the organic EL device (an example 1, the example 1 of a comparison, example 2 of a comparison) produced as mentioned above at the forward and cathode side, and luminescence from a substrate side was observed. In addition, in the organic EL device concerning this operation gestalt 1, a laminated structure is contrary to the conventional component. That is, as for the substrate side which a metal electrode is an anode plate 30 and is observed, in the example 1, the substrate side which a metal electrode is cathode 22 and is observed means an anode plate side with the organic EL device of the examples 1 and 2 of a comparison to becoming a cathode side.

[0050] Drawing 4 shows the luminescence property of the organic EL device concerning an example 1, and the organic EL device of the examples 1 and 2 of a comparison. An axis of abscissa is an electrical potential difference impressed to inter-electrode, and an axis of ordinate is the luminescence reinforcement measured with the photomultiplier tube. With the component of the MgAg-ITO system of the example 1 of a comparison, luminescence starting potential is [luminescence starting potential] about 1.7V in the component of the LiF/aluminum-ITO system of about 2.0V and the example 2 of a comparison. With the component using the electrode of the GaN-Au system of the example 1 concerning this invention, it turns out to these that luminescence starting potential falls substantially to about 1.2V, and luminous efficiency is improved substantially.

[0051] The organic EL device concerning the [operation gestalt 2] book operation gestalt 2 contains the thin film transistor (TFT) like the above-mentioned operation gestalt 1 as a switching element by which the organic EL device using the n-type-semiconductor ingredient (for example, GaN system) as cathode controls luminescence with each component.

[0052] Drawing 5 shows the configuration of the organic EL device concerning such this operation gestalt 2.

[0053] The n-type-semiconductor ingredient used as cathode 32 of an organic EL device, for example, a GaN system semiconductor material, does not necessarily need to be a single crystal, and property sufficient also with polycrystal is acquired. For this reason, TFT can be constituted using GaN as a transistor active layer, and alternative actuation of an organic EL device is attained by building in such TFT.

[0054] In this operation gestalt 2, like the above-mentioned operation gestalt 1, semiconductor materials, such as GaN, are used as cathode 32, and the organic layer 24 of multilayer structure (good also at a monolayer) is formed between this cathode 32 and the big anode plate 30 of a work function by the organic electroluminescence section formed on the transparence substrates 20, such as glass and sapphire.

[0055] The TFT section of a component is equipped with the wiring layer 34 formed between the active layer (TFT active-layer combination cathode: semi-conductor layer), and the gate electrode 36 formed on this active layer (cathode 32), and an active layer (cathode 32) and the transparence substrate 20. Here, the good ingredient of aluminum of ohmic nature with the n mold GaN (cathode 32) which is an active layer is [the metallic material used for a wiring layer 34] desirable. a wiring layer and 34 part -- a pile -- on the GaN layer (cathode 32) which formed membranes like, thin films, such as big Au of a work function and nickel, are formed, and this makes the shot key gate electrode 36 of the TFT section. The current which flows into an organic layer 24 is controlled by the electrical potential difference impressed to this shot key gate electrode 36. Moreover, of the suitable insulating layer 38, the organic layer 24 is formed so that it may not contact a wiring layer, a gate electrode, etc. and directly, and the anode plate 30 is formed on it.

[0056] In the organic EL device, the display which performs active-matrix actuation by TFT is proposed until now (JP,10-189252,A, JP,10-161563,A). Compared with simple actuation, the highly minute display of these techniques was attained, and although there was the description which was [reduce / driver voltage] excellent, there were the following problems.

[0057] That is, in these conventional techniques, as an active layer of TFT, the silicon of the shape of the shape of amorphous and polycrystal is used, and the gate part which controls the current impregnation to a luminous layer has taken the so-called MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) structure of the three-tiered

structure of gate electrode-gate oxide-silicon. (i) It is difficult to control the luminescence condition of each pixel by such multilayer structure to homogeneity, when there is a property in which a property changes greatly with thickness of gate oxide and it considers as a display, while component production complicated [a manufacture process] and efficient is difficult. (ii) Although it is necessary to pass more currents in order to make an organic EL device emit light more brightly again, the electronic transition of amorphous or polycrystalline silicon is as small as several $10\text{cm}^2 / \text{V/s}$ extent at most. For this reason, electric resistance was large, and by being formed with the ingredient with which the anode plate of an organic electroluminescence layer or cathode differs from TFT, the contact resistance in the connection of an electrode material and TFT was added, and the current value passed to an organic EL device was not able to be made high. (iii) Since the band gap of silicon was still as smaller as 1.2eV , there was also a problem that the property change of TFT by temperature was large.

[0058] On the other hand, the gate part of TFT is the so-called MES (MEtal-Semiconductor) structure which consists only of two-layer [of a gate electrode-GaN layer], and can produce the TFT built-in organic EL device which used the cathode (GaN) of an organic EL device also [active layer / of TFT] like this operation gestalt 2 in a simple manufacture process. Moreover, uniform component formation is possible and uniform luminescence is attained over the whole surface of a display. Moreover, more than $800\text{cm}^2 / \text{V/s}$, even if it is polycrystal-like, it is larger than the silicon of more than $200\text{cm}^2 / \text{V/s}$, and polycrystal, and the electron mobility of GaN is amorphous or having formed cathode 32 and the active layer of TFT using the same GaN in a single crystal, and there is no contact resistance of both.

Therefore, electric resistance becomes small substantially conventionally, with the organic EL device of the same size, a bigger current can be passed and high brightness-ization of an organic EL device is attained. Moreover, there is the description that a GaN system compound semiconductor has a small change of the property a band gap is as large as 3.4eV , and according to temperature.

[0059] Moreover, as compared with the case where silicon TFT like before is used, brightness of the organic EL device using such GaN-TFT improves about 20%, and dispersion, such as brightness of each pixel, is also reduced within about 3 conventional% to 1%.

[0060]

[Example 2] One examples, such as manufacture conditions of the TFT built-in organic EL device concerning this operation gestalt 2 shown below at drawing 5, are shown.

[0061] On the glass substrate 20, with the vacuum deposition method, aluminum was vapor-deposited 1 micrometer of thickness, patterning and wet etching by photolithography were performed, and the wiring layer 34 was formed.

[0062] Next, substrate temperature is held at 500 degrees C, and it is H_2 . 20l. a part for /and NH_3 A part for 10l./, It is TMG A part for 1.7×10^{-4} -mol/, and H_2 The silane diluted by 0.86 ppm by gas was introduced by part for 20×10^{-8} -mol/, about 2.0 micrometers of thickness and the polycrystal n mold GaN of a silicon (Si) dope were formed, and this produced the cathode 32 of the organic electroluminescence section. After considering as the pattern of a request of this cathode 32 by reactive ion etching, the gate electrode 36 was produced by forming the bilayer film of Au/nickel and carrying out patterning to a predetermined configuration by sputtering, on this cathode 32.

[0063] furthermore, these wiring layers 34, cathode (GaN) 32, and the gate electrode 36 -- a wrap -- like -- sputtering -- SiO_2 of 1 micrometer of thickness from -- the becoming insulating layer 38 was formed. Then, opening of the part which forms a luminescence field was carried out by reactive ion etching.

[0064] Next, it is Alq_3 at evaporation rate the conditions for /of about 30A by the vacuum deposition method. About 600A was formed and this obtained the organic luminous layer. On this organic luminous layer, about 600A of TPTE(s) was formed on a luminous layer and these conditions, and the organic electron hole transporting bed was obtained. Finally, about 1000A of Au(s) was formed by part for evaporation rate/of about 150A as an anode plate 30.

[0065] When the forward direct-current constant voltage was impressed to the wiring layer 34 of the organic EL device obtained as mentioned above in negative and an anode plate 30 and the electrical potential difference for negative control was further impressed to the gate electrode 36 of TFT, it was checked that the luminescence reinforcement in the organic electroluminescence section is controllable.

[0066] In order to use the organic EL device concerning the [operation gestalt 3] book operation gestalt 3 for the color display which changed the light from a luminous layer into different wavelength, and enabled multicolor luminescence, it is equipped with a color conversion layer. And the GaN system compound semiconductor ingredient used as cathode of an organic EL device in the above-mentioned operation gestalten 1 and 2 is used also as an ingredient of this color conversion layer.

[0067] A GaN system compound semiconductor can be shifted to a long wavelength side by adding In for this wavelength to GaN, although a band gap is the ingredient in which those with 3.4eV and blue photoluminescence are shown. For example, the object which doped Zn and Si as an impurity to $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{N}$ shows green photoluminescence. Moreover, the object which doped Zn and Si as an impurity to $\text{In}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}\text{N}$ shows red photoluminescence.

[0068] Drawing 6 shows an example of the outline configuration of the organic EL device concerning this operation gestalt 3. In addition, if a color conversion layer is removed, the organic EL device of drawing 6 is the same as that of the configuration of the TFT built-in organic EL device (operation gestalt 2) shown in drawing 5, will give the same sign to a corresponding thing, and will omit explanation.

[0069] On the glass substrate 20, the InGa N layer from which three presentations differ as a color conversion layer 40 is formed, and it uses as blue, green, and a red color conversion layer (40B, 40G, 40R), respectively. Although especially a blue color conversion layer is not needed in order that a GaN semi-conductor may show blue photoluminescence as mentioned above, InGa N is adopted as a color conversion layer and the case where it considers as the presentation of for example, $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ is explained to an example as blue color conversion layer 40B here. Color conversion layer 40G [green] are the presentation of for example, $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{N}$, and red color conversion layer 40R has the presentation of for example, $\text{In}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}\text{N}$. In addition, in this operation gestalt, Ga N and InGa N are actually expressed with "In x Ga y aluminum $1-x-y$ N" ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$).

[0070] On these color conversion layers 40, the n mold Ga N layer 32 which makes the active layer of TFT and the cathode of organic electroluminescence serve a double purpose is formed, and the organic layer 24 is formed on it. When performing color conversion like this operation gestalt 3, it is necessary to use the ingredient with which the light of short wavelength is obtained as an organic layer 24.

Therefore, the ingredient in which the fluorescence of blue or wavelength shorter than it is shown is used for an organic luminous layer. Moreover, the anode plate 30 using the big ingredient of a work function is formed in the predetermined field on an organic layer 24. In addition, although drawing 6 shows the example in which the anode plate 30 isolated for every pixel was formed, since the inrush current to an organic electroluminescence layer is controlled by gate voltage of TFT when driving each organic EL device using TFT, the anode plate 30 does not necessarily need to be separated.

[0071] In the above configurations, if a forward direct-current constant voltage is impressed to the wiring layer 34 of an organic EL device in negative and an anode plate 30 and the electrical potential difference for negative control is further impressed to the gate electrode 36 of TFT, it will be changed into blue, green, and red, respectively in the color conversion layer 40 (40B, 40G, 40R) to which the light which emitted light by the organic layer corresponds, and will be injected outside. If TFT chosen according to the image to display is controlled, a corresponding component emits light and the full color display which can display a desired image can be realized.

[0072] In addition, although cathode 32 is formed on it in drawing 6 and the above explanation after forming the color conversion layer 40 for every color, the configuration which unified each color conversion layer 40 and cathode 32 may be used. In this case, according to the color which should dope an impurity, and should use as n mold, and should be changed into InGa N , the presentation of InGa N is adjusted, membranes are formed, and the cathode of color conversion layer combination is formed. And what is necessary is just to consider as a component configuration as shown, for example in drawing 5 about the component corresponding to each color.

[0073] The display which enabled multicolor luminescence by changing into the light of wavelength which is different in a part of light from a luminous layer in an organic EL device is proposed conventionally (JP,10-177895,A, JP,9-208944,A). Although these techniques had the description which

was [attain / multicolor luminescence] excellent in low cost, without using two or more luminous layers, there were the following problems. (i) With the conventional technique, the color conversion layer is formed with the binder which consists of a fluorochrome or a fluorescent pigment, resin, etc. In this color conversion layer, if aging of fluorescence quantum efficiency is large and carries out a long duration activity, fluorescence intensity will fall and the luminescent color will also change. (ii) Although a color conversion layer is usually formed and the ITO film and an organic electroluminescence layer are formed after that, a color conversion layer deteriorates in the process, and fluorescence effectiveness tends to fall.

[0074] However, in the organic EL device of this operation gestalt 3, InGaN is used as a color conversion layer of an organic EL device like drawing 6 . InGaN is the semi-conductor used also as a luminous layer of light emitting diode (LED), and even if luminous efficiency carries out a long duration activity highly, there is almost no lowering of a property. Moreover, while various luminescent color is realizable by controlling a presentation and also micro processing becomes producible [an easy and high definition multicolor light emitting device], since it is a stable ingredient, there is also no property lowering in an after process. Moreover, since it is common in the cathode material, it can use as some cathode substantially, and a color conversion layer can be formed directly under a luminous layer (electronic transporting bed) by this, and luminescence by the luminous layer can be changed efficiently. Conventionally, it was formed on the substrate at a color conversion layer-protective layer-anode plate (ITO film)-electron hole transporting bed-luminous layer (electronic transporting bed) and order, and since the structure where many layers enter between a color conversion layer and a luminous layer was taken, luminescence by the luminous layer was not able to distribute and color conversion was not able to be carried out efficiently. On the other hand, with this operation gestalt 3, the InGaN color conversion layer is used as mentioned above, and as compared with the former, color conversion efficiency improves 20%, and it becomes possible to offer the multicolor light emitting device of a well head and low cost.

[0075]

[Example 3] Below, one examples, such as manufacture conditions of the organic EL device concerning this operation gestalt 3 as shown in drawing 6 , are explained with reference to drawing 7 .

[0076] First, sequential formation of the insulating layer 50 which consists of silicon oxide (SiO_2) of 1 micrometer of thickness by the spatter all over the top on a glass substrate 20, and the 1st sacrifice layer 52 which consists of titanium (Ti) of 0.1 micrometers of thickness was carried out. Then, the photoresist was uniformly applied on these and the photolithography removed the photoresist of the part corresponding to a color conversion layer (refer to drawing 7 (a)).

[0077] Next, the lower layer 1st sacrifice layer 52 and the insulating layer 50 were etched like drawing 7 (b) by having used the photoresist which remained as the mask, and the photoresist was removed after that.

[0078] Then, it is N_2 , holding temperature at 300 degrees C by the MOCVD method. Or H_2 A part for 20l., NH_3 It is 10l. a part for /and TMG 1.53×10^{-4} 4.0×10^{-7} -seven-mol a part for /and a mono silane for 0.02×10^{-4} -four-mol a part for /and DEZ by part for 5.0×10^{-9} -nine-mol/[a part for mol/, and TMI] It supplied for 20 minutes and InGaN54 which added Zn and Si which consist of $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ of about 1 micrometer of thickness was formed.

[0079] then, if etching removes the 1st sacrifice layer 52, InGaN54 formed on the 1st sacrifice layer 52 will remove simultaneously -- having -- the field of blue luminescence, i.e., blue color conversion layer 40B, -- formation profit **** (refer to drawing 7 (d)).

[0080] As shown in drawing 7 (d), all over the sample top, by the spatter, the 2nd sacrifice layer 56 which consists of titanium (Ti) of 0.1 micrometers of thickness was formed, and patterning was performed. and it is shown in drawing 7 (e) -- as -- MOCVD -- by law, holding temperature at 300 degrees C N_2 Or H_2 20l. a part for /and NH_3 A part for 10l., It is [TMG] 4.0×10^{-7} -seven-mol a part for /and a mono silane about 0.6×10^{-4} -four-mol a part for /and DEZ in 0.75×10^{-4} -four-mol a part for /and TMI 5.0×10^{-9} By part for mol/ It supplied for 20 minutes and InGaN58 which added Zn and Si which consist of $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{N}$ of about 1 micrometer of thickness was formed. When etching removed the

2nd sacrifice layer 56, InGaN58 formed on the 2nd sacrifice layer 56 was removed simultaneously, and the field of green luminescence, color conversion layer 40G [i.e., / green], was formed.

[0081] Next, it is forming the color conversion layer which added Zn and Si which consist TMG by part for 0.15×10^{-4} mol/, and consist TMI of In_{0.87}Ga_{0.13}N of about 1 micrometer of thickness in the process same as the conditions others' being the same, by part for 1.0×10^{-4} mol/, and color conversion layer 40R of the field of red luminescence, i.e., red, was formed.

[0082] Moreover, aluminum was vapor-deposited 1 micrometer of thickness with the vacuum deposition method, and the wiring layer 34 was formed in the end face of the upper part of the color conversion layer 40 by patterning and wet etching by photolithography.

[0083] Then, the n mold GaN32 used as the semi-conductor layer of cathode-cum-TFT of organic electroluminescence was formed on each color conversion layer 40, the insulating layer 38 which consists of SiO₂ which formed membranes by sputtering was formed, and the TFT part was insulated.

[0084] Furthermore, on these, with vacuum deposition, membranes were formed in the front face of a sample and the electron hole transporting bed TPTE vapor-deposited further zinc chelate complex EM1 which serves as a blue luminous layer as an organic layer 24 in the front face of a sample. Then, Au was formed in the upper part of a light-emitting part through the mechanical mask as an anode plate, and the organic EL device of multicolor was produced.

[0085] When a direct current was passed for this component and the luminescence property was measured for it, the peak wavelength of the spectrum of the light obtained through each color conversion layer was 460nm, 530nm, and 660nm, respectively, and while the luminescent color of the blue which is the three primary colors of light, green, and red was shown, the component in which the half-value width of an emission spectrum is small, and color purity was excellent was obtained.

[0086]

[Effect of the Invention] As explained above, in this invention, as cathode of an organic EL device, a band gap is greatly transparent in a light field, and uses the semiconductor material of small n mold of a work function. Therefore, since a component with high luminescence brightness is efficiently obtained by the low battery in an electron and an electron hole since it can pour into an organic layer, and a stable ingredient can be chemically used as an electrode material, the component which the endurance of a component increased and was excellent in practicability can be obtained.

[0087] Moreover, if the cathode of an organic EL device is used as an active layer of this transistor when it builds in a thin film transistor in a component, luminescence control of each organic EL device can be performed correctly and efficiently.

[0088] Furthermore, while being able to obtain a stable color conversion layer chemically by communalizing as an ingredient of a color conversion layer with the semiconductor material which constitutes the cathode (it contains also in active layer combination of a thin film transistor) of an organic EL device, it also becomes it is possible and possible [carrying out color conversion of the light which emitted light by the organic layer efficiently] to form this color conversion layer immediately near the organic layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the configuration of the organic EL device concerning the operation gestalt 1 of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the energy level according to individual of each ingredient used for the organic EL device of the operation gestalt 1.

[Drawing 3] It is drawing showing the energy level at the time of carrying out the laminating of each ingredient of drawing 2 .

[Drawing 4] It is drawing showing the luminescence property of the organic EL device of an example 1 and the examples 1 and 2 of a comparison.

[Drawing 5] It is drawing showing the configuration of the organic EL device concerning the operation gestalt 2 of this invention.

[Drawing 6] It is drawing showing the configuration of the organic EL device concerning the operation gestalt 3 of this invention.

[Drawing 7] It is drawing explaining an example of the production process of the organic EL device concerning the operation gestalt 3.

[Drawing 8] It is drawing showing the configuration of the conventional organic EL device.

[Drawing 9] It is drawing showing the energy level according to individual of each ingredient used for the conventional organic EL device.

[Drawing 10] It is drawing showing the energy level at the time of carrying out the laminating of each ingredient of drawing 9 .

[Description of Notations]

20 A transperance substrate, 22 insulating layer, 40, 40B and 40G, a 40R color conversion layer, the 52 1st sacrifice layer, 54, a 58 InGaN layer, the 56 2nd sacrifice layer. Cathode, 24 An organic layer, 26 An organic luminous layer, 28 An organic electron hole transporting bed, 30 An anode plate, 32 Cathode (TFT active layer combination cathode), 34 A wiring layer, 36 38 A gate electrode (shot key gate electrode), 50

[Translation done.]

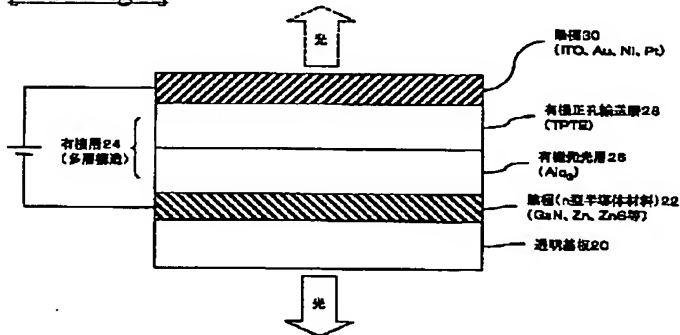
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

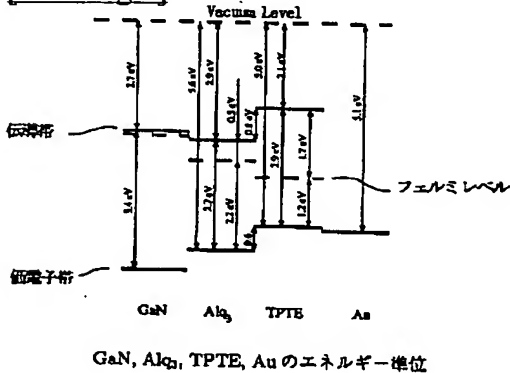
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

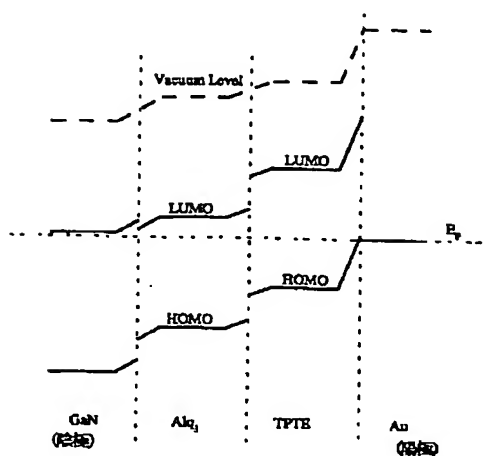
[Drawing 1]



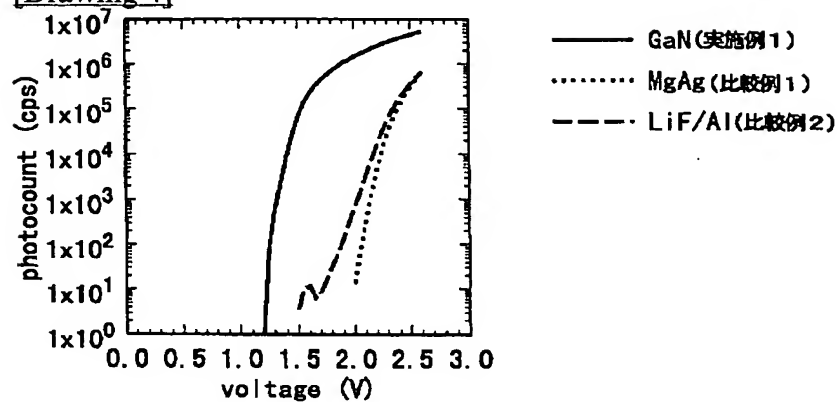
[Drawing 2]



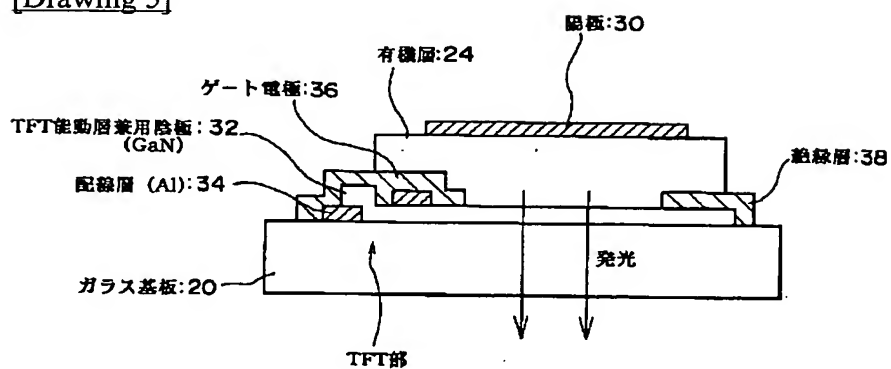
[Drawing 3]

GaN, Alq₃, TPTE, Au のエネルギー準位

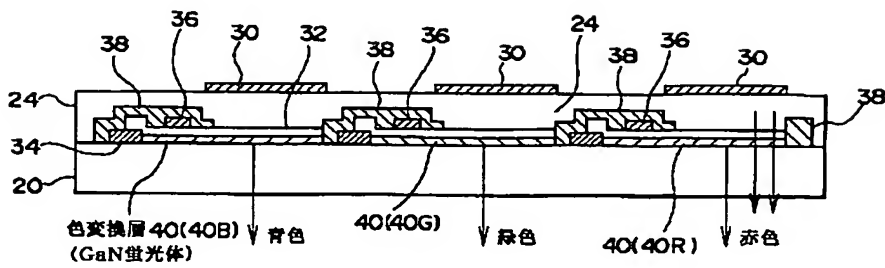
[Drawing 4]



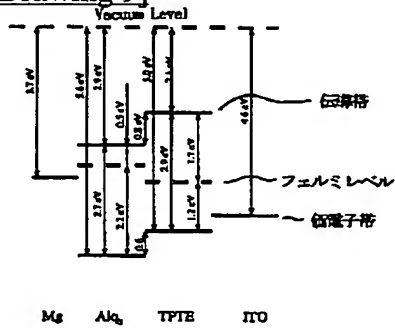
[Drawing 5]



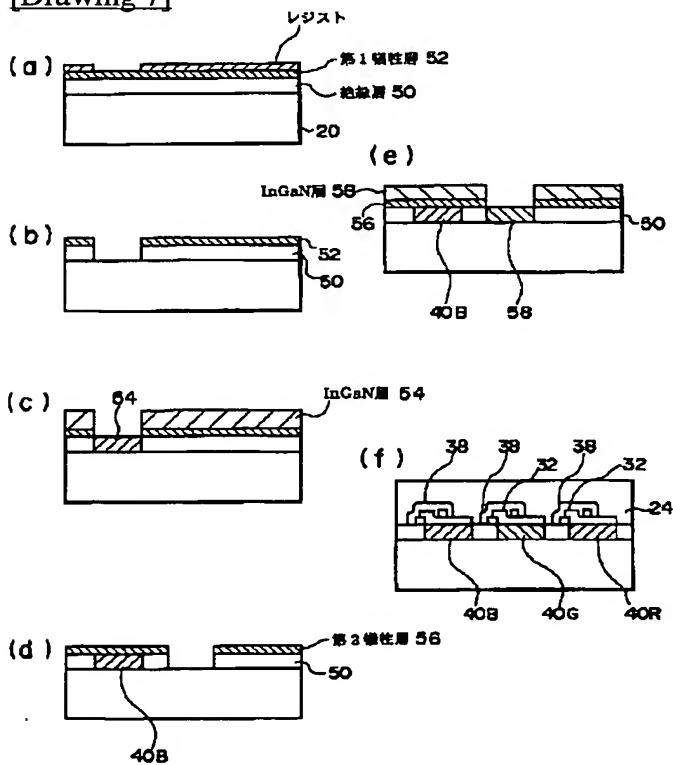
[Drawing 6]



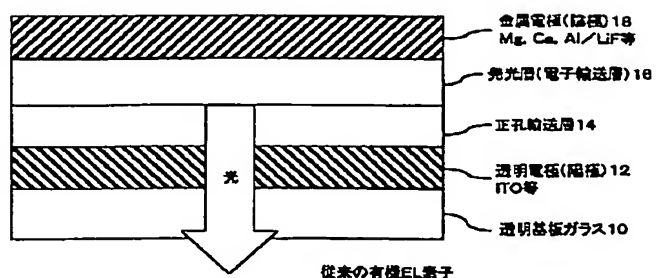
[Drawing 9]

Mg, Alq₃, TPTE, ITO のエネルギー準位

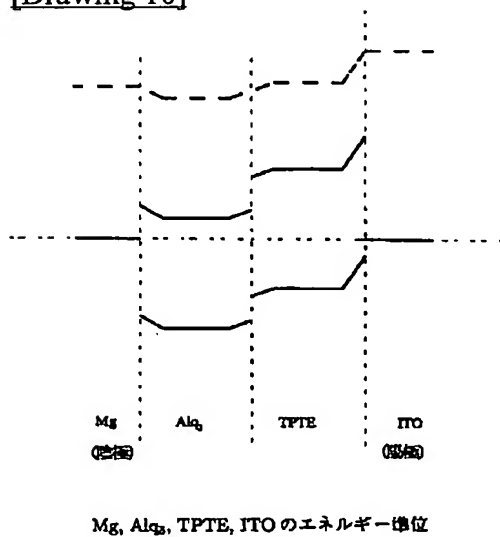
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 10]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-133464

(P2000-133464A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	Z 3 K 0 0 7
33/12		33/12	E
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-304906

(22)出願日 平成10年10月27日(1998.10.27)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 鈴木 基史

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 小澤 隆弘

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

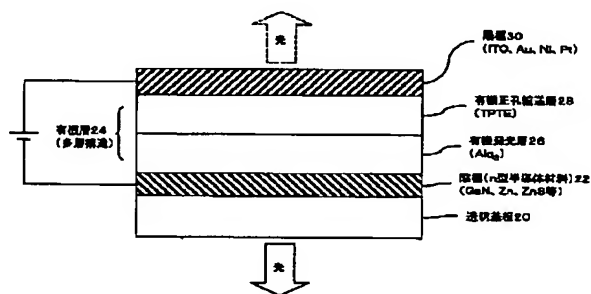
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 有機E L素子の発光特性が高く、かつ耐久性の良い実用性に優れた素子の提供。

【解決手段】 陽極30および陰極22と、これらに挟まれた1層または複数層の有機層24を有する有機E L素子において、陽極30として、例えばITO、Au等、仕事関数の大きい透明電極又は金属電極を用い、陰極22として、バンドギャップが大きく可視光領域で透明で、仕事関数の小さいn型の半導体材料を用いる。陰極22として用いられる半導体材料が、バンドギャップが3.0eV以上であれば、可視光領域でほぼ透明であり、透明電極として用いることが可能となる。また、隣接する有機層24の電子親和力と同程度の電子親和力とすることで、該陰極22の有機層24との界面におけるエネルギーのスパイクを小さくできる。隣接する有機層24の仕事関数よりも半導体材料の仕事関数が小さければ、有機層24と陰極22との間にエネルギー障壁が形成されてしまうことが防止できる。このようなn型半導体材料は、例えばGa N系化合物半導体が好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極および陰極と、これらに挟まれた 1 層または複数層の有機化合物層より構成される有機電界発光素子であり、前記陽極として、仕事関数の大きい金属又は透明電極が用いられ、前記陰極として、バンドギャップが大きく可視光領域で透明で、仕事関数の小さい n 型の半導体材料が用いられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機電界発光素子において、

前記半導体材料は、バンドギャップが 3. 0 e V 以上で、電子親和力が隣接する有機層の電子親和力と同程度の値であり、かつ、ドーピングによって n 型にした際に、仕事関数が、隣接する有機層の仕事関数よりも小さいことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子において、

更に、前記陰極を構成する前記半導体材料の一部を能動層として用いた薄膜トランジスタを有し、該薄膜トランジスタによって素子での発光を制御することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 4】 請求項 1 ～請求項 3 のいずれか一つに記載の有機電界発光素子において、

更に、素子外へ射出される発光光を所望の色とするための色変換層を備え、

該色変換層は、

前記半導体材料を用いて形成された前記陰極の少なくとも一部、又は前記陰極とは別に形成された前記半導体材料によって構成され、該半導体材料には変換色に応じて組成が調整され又は変換色に応じて所定濃度の不純物が添加されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機化合物を利用した有機電界発光素子（以下有機 E L 素子という）に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】近年、情報化社会の進歩に伴い、従来の C R T よりも低消費電力でかつ薄型のディスプレイへのニーズが高まっている。このようなディスプレイとしては液晶ディスプレイやプラズマディスプレイがあり、すでに実用化されている。しかし、時代のニーズはさらに高度化し、さらに低消費電力化、鮮明なフルカラー化が望まれている。

【0 0 0 3】最近、それらのニーズを背景に、有機化合物を利用した有機 E L 素子への期待が高まっている。これまでに報告されている素子の構造としては、陽極およ

び陰極の間に 1 層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては 2 層構造あるいは 3 層構造がある。

【0 0 0 4】2 層構造の例としては、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層が形成された構造（特開昭 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)）又は陽極と陰極との間に発光層と電子輸送層とが形成された構造（USP No. 5, 085, 947、特開平 2 - 2 5 0 9 5 2 号公報、Appl. Phys. Lett. 55, P1489 (1989)）がある。また、3 層構造の例としては、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造（Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990)）がある。また、単一層に全ての役割を持たせた単層構造（Nature, 347, 539 (1990)、Appl. Phys. Lett. 61, 761 (1992)）も高分子や混合系で報告されている。

【0 0 0 5】図 8 は、一般的に知られた有機 E L 素子の構成を示している。図示するように、この素子は、ガラスなどの透明基板 1 0 上に設けられた陽極 1 2 と陰極 1 8 との間に、有機化合物層である発光層 1 6 と正孔輸送層 1 4 とが形成された 2 層構造を備えている。この場合の発光層 1 6 は、電子輸送層の機能も果している。

【0 0 0 6】これら有機 E L 素子における発光メカニズムは、陽極 1 2 から注入された正孔と陰極 1 8 から注入された電子とが、正孔輸送層 1 4 あるいは電子輸送層を介して発光層 1 6 に到達し、そこで再結合することによって発光層 1 6 を構成する有機化合物の励起状態を作り出し、その励起状態が基底状態に戻るときに有機化合物の蛍光と同じ波長の光を放出するというものである。

【0 0 0 7】発光層用材料として用いられる有機化合物は強い蛍光性を示す材料である。上記正孔輸送層 1 4、発光層 1 6、電子輸送層に使用可能な材料としては、これまで様々な有機化合物が報告されている。

【0 0 0 8】たとえば、正孔輸送層の材料としては、芳香族 3 級アミンが報告されている。発光層 1 6 の材料としては、以下の化学式で表されるアルミニウムトリオキシシン（特開昭 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報、特開昭 6 3 - 2 9 5 6 9 5 号公報）や、スチリルアミン誘導体、スチリルベンゼン誘導体（特開平 2 - 2 0 9 9 8 8 号公報）が報告されている。また、電子輸送層の材料としては、オキサジアゾール誘導体等（Appl. Phys. Lett. 63, 2032 (1993)）が報告されている。

【0 0 0 9】更に、これら低分子量の化合物ばかりではなく、高分子量の化合物でも多くの報告例があり、特にポリ（P - フェニレンビニレン）系誘導体（Nature, 347, 539 (1990)）は、単層構造の素子でも良好な特性が得られている。

【0 0 1 0】一方、これら有機物に効率良く電子、正孔を注入するための電極としては、陰極 1 8 には仕事関数の小さい Mg、Ca 等の金属、あるいはそれらを主成分とする合金が用いられ、陽極 1 2 には透明電極として一

一般的なITO (Indium Tin Oxide) が用いられている。

【0011】そして、これらの材料を使用した有機EL素子は、その発光色や明るさから見て、発光素子としての性能は十分に実用レベルにある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの有機EL素子は未だ実用に至っていない。その最大の原因は素子の耐久性が乏しいことにある。

【0013】これまで、様々な素子構造および有機化合物を採用することにより、初期的には数1000cd/m²の高輝度が直流電圧10V程度で構成されているが、連続駆動あるいは長期保存によって輝度の低下と駆動電圧の上昇といった特性の劣化が起り、これが有機EL素子の実用化を妨げている。

【0014】素子の寿命を決定する重要な要因の一つに、電極界面における電子、正孔の注入効率の問題があげられる。電極界面において、電子、正孔の注入効率が悪いと、素子を駆動する電力が上昇し、ひいては素子の劣化を引き起す。さらに、消費電力の観点からも、電極界面における電子、正孔の注入効率の向上が望まれる。

【0015】図9に有機EL素子を構成する典型的な材料のエネルギー準位を示した。これらの材料を積層した場合、図10に示すような電子状態をとると考えられる。この場合、陰極Mgと発光層(アルミキノリノール錯体Alq₃)の界面で、電子に対するエネルギーの障壁が存在する。同様に、陽極と正孔輸送層の界面にも正孔に対するエネルギー障壁が存在する。このような障壁の存在は、電子や正孔の注入効率を低下させるため好ましくない。

【0016】一般的に、前記の有機材料に効率良く電子、正孔を注入するために、界面でのエネルギー障壁を無くす必要があり、そのためには陰極に仕事関数の小さな材料を用い、陽極には仕事関数の大きな材料を用いるとよいとされている。

【0017】ここで、有機EL素子では、陰極、陽極の少なくともどちらか一方を透明電極にする必要があるが、従来用いられている透明電極ITOの仕事関数は大きく、陽極に使うことが好ましい。必然的に陰極には仕事関数の小さな金属を用いる必要がある。仕事関数の小さな金属にはLi, Na, Mg, Ca等のアルカリ金属、アルカリ土類金属があるが、これらは非常に活性な金属であるため、素子の耐久性を低下させる原因になっている。また、陰極材料として考えた場合に、その仕事関数も必ずしも十分小さいとはいえない。一方、陽極材料に用いるITOの仕事関数も、正孔輸送材料との界面で障壁を作らない程十分に大きいとはいえない。したがって、素子の効率、耐久性の向上のためには新たな電極材料の開発が重要である。

【0018】陰極材料(電子注入層)として、ダイヤモンドを用いることがUSP NO.5349209に開示されている。

しかし、ダイヤモンドは良好なn型半導体にすることが困難であり、陰極材料などに用いるには、電気抵抗が大きすぎるという問題がある。また、ダイヤモンドの電子親和力が非常に小さいために、有機層との界面に大きなエネルギースパイクが生じ、電子を効率よく注入することができない。

【0019】また、特開平1-312874号公報、特開平2-196475号公報に、少なくとも一方が透明、又は透光性の電極層間に、無機半導体層のキャリア注入層を挿入した例が開示されている。しかし、これらの例では、用いる半導体の透光性が十分高くないため、発光が半導体層で吸収されてしまい、効率を低下させる。さらに、有機層と半導体層界面における電子状態が考慮されておらず、界面でのキャリアに対するエネルギー障壁や、ノッチの存在によって、キャリアの注入効率が必ずしも向上しないという問題がある。

【0020】また、これら有機EL素子を用いた画像の表示を考えた場合、高度に進歩した液晶表示素子に対抗できるだけの性能を持たせるためには、薄膜トランジスタ(TFT)を用いた能動的な駆動法と多色化が必須である。しかし、発光層等に用いられる有機物が、水分、プラズマ、熱等に弱いため、従来の半導体微細加工技術の応用にはかなりの制限が課せられることも問題になっている。

【0021】本発明は、これらの有機EL素子における問題を解決し、また、この有機EL素子を用いた表示装置などの製造を実現可能とする技術を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためにこの発明は、以下のような特徴を有する。

【0023】まず、この発明は、陽極および陰極と、これらに挟まれた1層または複数層の有機化合物層より構成される有機電界発光素子であり、陽極として、仕事関数の大きい金属又は透明電極が用いられている。一方、陰極としては、バンドギャップが大きく可視光領域で透明で、仕事関数の小さいn型の半導体材料を用いることを特徴とする。

【0024】可視光領域で透明なn型半導体は、透明電極として用いることができ、更に従来陰極として用いられていたアルカリ金属やアルカリ土類金属等に比べて化学的に安定であるため、電極の腐食や、酸化等による素子の特性劣化を抑制でき、素子寿命を向上させることが可能となる。

【0025】また、陰極に上記のような半導体を用いた場合、陽極を必ずしも透明とする必要がなくなるため、より仕事関数の大きな金属を用いることができる。従来の素子で陽極に用いられているITOよりも仕事関数の大きな金属は、例えばNi, Pd, Ir, Pt, Au等であり、化学的に安定な物質が多く、材料選択の幅が広

がる。したがって、陰極にアルカリ土類金属、陽極にITOを用いた従来の素子に比べ、本発明の有機電界発光素子では、陽極、陰極のいずれの電極も化学的に安定であるため、耐久性の極めて高い素子を提供することができる。

【0026】更に、本発明の有機電界発光素子において、上記陰極として用いる半導体材料にはn型にドーピングされていることにより仕事関数が十分小さくなっている。したがって、従来の素子に比べ、陰極の仕事関数を小さく、陽極の仕事関数を大きくでき、電極と有機層の界面での電子や正孔に対するエネルギー障壁をなくすことができ、電子と正孔を非常に効率よく有機層に注入することができる。よって、素子の特性としては、低電圧で輝度の高い、高効率の特性を得ることが可能となる。

【0027】また、本発明の他の特徴は、上記半導体材料が、バンドギャップが3.0 eV以上で、電子親和力が隣接する有機層の電子親和力と同程度の値であり、かつ、ドーピングによってn型にした際に、仕事関数が、隣接する有機層の仕事関数よりも小さいことである。

【0028】このように、陰極として用いられる半導体材料のバンドギャップが3.0 eV以上であれば、可視光領域でほぼ透明であり、透明電極として用いることが可能となる。また、隣接する有機層の電子親和力と同程度の電子親和力であれば、該陰極の有機層との界面におけるエネルギーのスパイクを小さくできる。更に、隣接する有機層の仕事関数よりも半導体材料の仕事関数が小さければ、有機層と陰極との間にエネルギー障壁が形成されてしまうことが防止できる。したがって、このような半導体材料を陰極として用いることで、電子、正孔を効率的に有機層に注入可能であるため低電圧で発光輝度が高く、また、耐久性が高く、実用性に優れた素子を得ることが可能となる。

【0029】このような半導体材料としては、例えば、GaN系、AlN系、ZnO系、ZnS系等の化合物半導体等が適用可能であるが、特に、GaN系化合物半導体は、比較的容易にn型を作製でき、一般的に用いられる有機物の電子親和力と同程度の電子親和力を有し、かつ化学的に安定であり、微細加工技術が確立されているため有機ELの陰極として好適である。

【0030】本発明の他の特徴は、上述の有機電界発光素子において、前記陰極を構成する前記半導体材料の一部を能動層として用いた薄膜トランジスタを有し、該薄膜トランジスタによって素子での発光を制御することである。

【0031】有機層に流れ込む電流をこの薄膜トランジスタによって制御できるため、基板上に複数の有機電界発光素子を形成し、各素子を選択的に発光させることが容易で表示品質の高い表示装置とすることができる。また、この薄膜トランジスタの能動層を上述のような半導体材料からなる素子陰極と兼用させることができるた

め、各素子に薄膜トランジスタを作り込むことによる製造工程の増加を最小限に抑えることができる。また、有機層の陽極あるいは陰極と、薄膜トランジスタとを異なる材料で形成すると、素子電極材料と薄膜トランジスタとの接続部における接触抵抗が加わることとなり、その分有機電界発光素子に流す電流が少なくなってしまう。しかし、本発明のように薄膜トランジスタの能動層と有機電界発光素子の陰極とを兼用させれば、非常に効率の良い素子を作製することが可能となる。

10 【0032】本発明の更に別の特徴は、上述の有機電界発光素子が、素子外へ射出される発光光を所望の色とするための色変換層を備え、該色変換層が、前記半導体材料を用いて形成された前記陰極の少なくとも一部、又は該陰極とは別に形成された前記半導体材料によって構成され、該半導体材料には変換色に応じて組成が調整され又は変換色に応じて所定濃度の不純物が添加されていることである。

20 【0033】従来のように色変換層として、蛍光色素あるいは蛍光顔料と樹脂などからなるバインダー等を用いると、蛍光量子効率の経時変化が大きく、長時間使用すると蛍光強度が低下し発光色も変わってしまうという問題や、有機電界発光素子の他層を形成する過程で色変換層が変質して蛍光効率が低下しやすいという問題点があった。しかし、陰極を構成する半導体材料と概ね等しい或いは同一材料で色変換層を形成するため、このような半導体材料からなる色変換層が長時間安定した光変換特性を発揮する。例えば、有機電界発光素子の半導体材料がGaN系半導体である場合に、色変換層として、例えばInGaN系半導体が適用可能である。このような材料は、発光効率が高く長時間使用しても特性の低下はほとんどない。また組成を制御することで様々な発光色が実現できるほか、微細加工が容易で高精細な多色発光素子の作製が可能となるとともに、安定な材料であるため後工程における特性低下もない。また陰極材料の一部としても利用することが可能であるから、色変換層を有機層、例えば発光層（電子輸送層）の直下に形成することができ、発光層での発光を効率よく変換できる。

30 【0034】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態（以下実施形態という）について説明する。

【0035】〔実施形態1〕図1は、本実施形態1に係る有機EL素子の構成を示している。有機EL素子では、陰極22と陽極30の間に挟まれている有機層24に対し、電子・正孔を効率よく注入するために、仕事関数の小さい陰極22と仕事関数の大きな陽極30を用いる必要がある。従来は、上述のように陰極は金属、陽極は透明電極とする固定観点があったが、本実施形態1では、陰極22として、バンドギャップが大きく可視光領域で透明であるn型半導体材料を用い、一方陽極30と

しては、仕事関数の大きい金属材料を用いている。

【0036】本実施形態1のような陰極22に使用できる半導体としては、GaN系化合物半導体、AlN系化合物半導体、ZnO系化合物半導体、ZnS系化合物半導体等がある。これらの半導体材料はバンドギャップが大きく、電子親和力が小さく、Si等をドーブしてn型にした場合に、アルカリ金属やアルカリ土類金属に比べてその仕事関数が同等かもしくはそれよりも小さくなる。また、電気抵抗を十分小さくすることも可能である。さらにバンドギャップが3eV以上であれば、可視光領域ではほぼ透明であるため、透明電極として用いることができる。また、このような半導体は、アルカリ金属やアルカリ土類金属に比べて化学的に安定であるため、電極の腐食、酸化による素子の劣化を抑制することができる。

【0037】ここで、陰極22に隣接する有機層24（本実施形態1では有機発光層26）との界面におけるエネルギースパイクを小さくするためには、陰極22である半導体と、有機層24の電子親和力の差が小さいことが望ましい。この様な条件を考慮すると、陰極22として窒化ガリウム（GaN）系化合物半導体（ $In_xGa_{1-x}N$ ； $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）が好適である。このGaN系化合物半導体は、比較的容易にn型を作製することができ、一般的に発光層等に用いられる有機物の電子親和力と同程度の電子親和力を有し、かつ化学的に安定であるためである。更に、このGaN系化合物半導体は、微細加工技術が確立されており、この点からも、有機EL素子の陰極22として最も好ましい。

【0038】陰極22に上記のような半導体を用いた場合、陽極30には仕事関数の大きな金属を用いることができる。従来の素子で陽極に用いられているITOよりも仕事関数が大きい金属は、Ni、Pd、Ir、Pt、Au等があり、化学的に安定な物質が多い。したがって、陰極にアルカリ土類金属、陽極にITOを用いた従来の素子に比べ、本実施形態1で示す素子は、陰極、陽極のいずれの電極も化学的に安定であり、耐久性を非常に高くすることが可能である。但し、陽極30としてITOを用いても良く、この場合には、完全に透明な有機EL素子を構成することができ、陽極側からも光を取り出すことができる。

【0039】また、本実施形態1に係る有機EL素子は、耐久性だけでなく、発光効率そのものも向上する。例えば、陰極22にGaN系半導体を用い、陽極30にAu、発光層26としてアルミキノリノール錯体 Alq_3 、正孔輸送層28としてトリフェニルアミン四重体TPTEを用いた場合において、図2は各層が孤立している場合のエネルギー準位を示している。素子を構成するためにこれらの層を積層した場合のエネルギー準位を図3に示す。

【0040】まず図2に示すように、GaNの電子親和力は2.7eVであり、n型にした場合、仕事関数はこの値とほぼ同程度まで小さくなる。一方、陽極30のAuの仕事関数は5.1eVである。従来の素子に用いられる電極に比べて陰極22の仕事関数が小さく、陽極30の仕事関数が大きいと、図9と図3との比較から理解できるように、電極と有機層の界面での電子や正孔に対するエネルギー障壁は存在しない。このため、電子と正孔を非常に効率よく有機層に注入することができる。したがって、陽極30と陰極22間に低電圧を印加することで、輝度の高い、高効率の発光特性の有機EL素子を実現することが可能となる。

【0041】

【実施例1】以下に、図1に示す本実施形態1に係る有機EL素子の製造条件等の一実施例を示す。

【0042】(1) GaN成膜

GaNは、有機金属気相成長法（以下「MOVPE：Metal Organic Vapor Phase Epitaxy」と記す）による気相成長により製造した。用いられたガスは、アンモニア（ NH_3 ）、ギャリアガス（ H_2 ）、トリメチルガリウム（ $Ga(CH_3)_3$ ）（以下「TMG」と記す）、トリメチルアルミニウム（ $Al(CH_3)_3$ ）（以下「TMA」と記す）、トリメチルインジウム（ $In(CH_3)_3$ ）（以下「TMI」と記す）、シラン（ SiH_4 ）、ジエチル亜鉛（ $Zn(C_2H_5)_2$ ）（以下、「DEZ」と記す）、シクロペンタジエニルマグネシウム（ $Mg(C_5H_5)_2$ ）（以下「CP2Mg」と記す）、アルシン（ AsH_3 ）及びジメチル亜鉛（以下「DMZ」と記す）である。

【0043】まず、有機洗浄及び熱処理により基板20である単結晶サファイア基板のa面を洗浄し、このa面を主面としてサファイア基板20をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着した。次に、常圧で H_2 を流速2リットル/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板20をベーキングした。次に、温度を1150℃に保持し、 H_2 を20リットル/分、 NH_3 を10リットル/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、 H_2 ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを 20×10^{-8} モル/分で導入し、膜厚約2.0μm、シリコン（Si）ドーブのn型GaNから成る有機EL用の陰極22を作製した。

【0044】(2) 有機EL層、電極層の成膜

上記の方法で作製した陰極（GaN）22の上に、有機発光層26を形成した。具体的には、真空蒸着法により真空度約 2×10^{-7} Torr、蒸着速度約30Å/分の条件でアルミキノリノール錯体（ Alq_3 ）を約600Å形成し、これを有機発光層26とした。その上に、発光層26と同条件でトリフェニルアミン四重体（TPTE）を約600Å形成し、これを有機正孔輸送層28とした。

【0045】陽極30は、真空度 1×10^{-6} Torr、蒸着速度約 $150 \text{ \AA}/\text{分}$ でAuを約 1000 \AA 成膜することにより形成した。

【0046】以上のようにして得られる有機EL素子の1個当たりの大きさは $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ であり、 $25 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ の基板20上に6個作製した。

【0047】比較例1として、ガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタ法でITOを 1500 \AA 成膜して陽極30とし、その上に、上記と同様の方法で、正孔輸送層、発光層、を 600 \AA づつ蒸着した後、MgAg電極を真空蒸着し、比較用の有機EL素子を作製した。

【0048】比較例2として、ガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタ法でITOを 1500 \AA 成膜して陽極30とし、その上に、上記と同様の方法で、正孔輸送層、発光層を、 600 \AA づつ蒸着した後、LiFを 5 \AA 蒸着し、その上にAl電極を 1500 \AA 真空蒸着し、比較用の有機EL素子を作製した。

【0049】(3) 特性評価

以上のように作製した有機EL素子(実施例1、比較例1、比較例2)の各陽極側に正、陰極側に負の直流電圧を印加し、基板側からの発光を観察した。なお、本実施形態1に係る有機EL素子では、積層構造が従来の素子と逆である。つまり、実施例1では金属電極が陽極30であり観察する基板側というのは陰極側となるのに対し、比較例1、2の有機EL素子では金属電極が陰極22であって観察する基板側とは、陽極側を意味する。

【0050】図4は、実施例1に係る有機EL素子と、比較例1及び2の有機EL素子の発光特性を示している。横軸は電極間に印加する電圧であり、縦軸は光電子増倍管で測定した発光強度である。比較例1のMgAg-ITO系の素子では、発光開始電圧が約 2.0 V 、比較例2のLiF/Al-ITO系の素子では、発光開始電圧が約 1.7 V である。これらに対し、本発明に係る実施例1のGaN-Au系の電極を用いた素子では、発光開始電圧が約 1.2 V まで大幅に低下し、発光効率が大幅に改善されていることが分かる。

【0051】【実施形態2】本実施形態2に係る有機EL素子は、上記実施形態1のように陰極としてn型半導体材料(例えばGaN系)を用いた有機EL素子が、各素子での発光を制御するスイッチング素子として薄膜トランジスタ(TFT)を内蔵している。

【0052】図5は、このような本実施形態2に係る有機EL素子の構成を示している。

【0053】有機EL素子の陰極32として用いるn型半導体材料、例えばGaN系半導体材料は、必ずしも単結晶である必要はなく、多結晶でも十分な特性が得られる。このため、GaNをトランジスタ能動層として用いてTFTを構成することができ、この様なTFTを内蔵することで有機EL素子の選択的な駆動が可能になる。

【0054】本実施形態2において、ガラスやサファイ

ア等の透明基板20上に形成される有機EL部は、上述の実施形態1と同様に、陰極32としてGaN等の半導体材料が用いられ、この陰極32と、仕事関数の大きな陽極30との間に多層構造(単層でも可)の有機層24が形成されている。

【0055】素子のTFT部は、能動層(TFT能動層兼用陰極:半導体層)と、この能動層(陰極32)上に形成されたゲート電極36、及び能動層(陰極32)と透明基板20との間に形成された配線層34を備える。ここで、配線層34に用いられる金属材料は、Al等、能動層であるn型GaN(陰極32)とのオーミック性のよい材料が好ましい。配線層と34一部重なるように成膜したGaN層(陰極32)の上には、仕事関数の大きなAu、Ni等の薄膜が形成され、これがTFT部のショットキーゲート電極36をなす。有機層24に流れ込む電流は、このショットキーゲート電極36に印加される電圧によって制御される。また適当な絶縁層38によって、配線層、ゲート電極等と直接触しないように有機層24が形成されており、その上に陽極30が形成されている。

【0056】有機EL素子において、これまでに、TFTによるアクティブマトリックス駆動を行うディスプレイが提案されている(特開平10-189252号公報、特開平10-161563号公報)。これらの技術は単純駆動に比べて高精細ディスプレイが可能となり、また駆動電圧が低減できるなどの優れた特徴があったが、下記のような問題があった。

【0057】即ち、これらの従来技術においては、TFTの能動層として、アモルファス状あるいは多結晶状のシリコンが用いられており、発光層への電流注入を制御するゲート部分はゲート電極-ゲート酸化膜-シリコンの3層構造のいわゆるMOS(Metal-Oxide-Semiconductor)構造をとっている。(i)このような多層構造では製造プロセスが複雑で効率的な素子作製が困難であるとともに、ゲート酸化膜の厚さにより特性が大きく異なる性質があり、ディスプレイとした場合に、各画素の発光状態を均一に制御することが難しい。(ii)また有機EL素子をより明るく発光させるためにはより多くの電流を流す必要があるが、アモルファスあるいは多結晶シリコンの電子移動はせいぜい数 $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 程度と小さい。このため電気抵抗が大きく、また有機EL層の陽極あるいは陰極と、TFTとが異なる材料で形成されていることにより、電極材料とTFTの接続部における接触抵抗が加わって、有機EL素子に流す電流値を高くできなかった。(iii)さらにシリコンはバンドギャップが 1.2 eV と小さいため、温度によるTFTの特性変化が大きいという問題もあった。

【0058】これに対し、本実施形態2のように有機EL素子の陰極(GaN)をTFTの能動層に兼用したTFT内蔵型の有機EL素子は、TFTのゲート部分がゲ

10

20

30

40

50

ート電極-GaN層の2層のみからなるいわゆるMES (Metal-Semiconductor) 構造であり、簡便な製造プロセスで作製できる。また、均一な素子形成が可能で、ディスプレイの全面にわたって均一な発光が可能となる。またGaNの電子移動度は、単結晶で $800\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上、アモルファスあるいは多結晶状であっても $200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上と多結晶のシリコンよりも大きく、また陰極32と、TFTの能動層とを同じGaNを用いて形成したことで、両者の接触抵抗は無い。したがって、電気抵抗が従来より大幅に小さくなり、同じサイズの有機EL素子で、より大きな電流を流すことができ、有機EL素子の高輝度化が図られる。また、GaN系化合物半導体は、バンドギャップが 3.4 eV と大きく温度による特性の変化が小さいという特徴もある。

【0059】また、このようなGaN-TFTを用いた有機EL素子は、従来のようなシリコンTFTを用いた場合に比較して、輝度が20%程度向上し、また各画素の輝度等のばらつきも従来の3%程度から1%以内に低減されている。

【0060】

【実施例2】以下に、図5に示す本実施形態2に係るTFT内蔵型有機EL素子の製造条件等の一実施例を示す。

【0061】ガラス基板20上に真空蒸着法によってAlを膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ 蒸着し、フォトリソグラフィによるパターンニングと湿式エッチングとを行って、配線層34を形成した。

【0062】次に、基板温度を 500°C に保持し、 H_2 を 20 リットル/分 、 NH_3 を 10 リットル/分 、TMGを $1.7\times 10^{-4}\text{ モル/分}$ 、 H_2 ガスにより 0.86 ppm に希釈されたシランを $20\times 10^{-8}\text{ モル/分}$ で導入し、膜厚約 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、シリコン(Si)ドーパの多結晶n型GaNを形成し、これにより有機EL部の陰極32を作製した。この陰極32をリアクティブイオンエッチングによって所望のパターンとした後、該陰極32の上に、スパッタリングによって、Au/Niの二層膜を形成し、所定の形状にパターンニングすることでゲート電極36を作製した。

【0063】更に、これら配線層34、陰極(GaN)32及びゲート電極36を覆うように、スパッタリングによって膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 からなる絶縁層38を形成した。その後、リアクティブイオンエッチングによって、発光領域を形成する部分を開口した。

【0064】次に、真空蒸着法により蒸着速度約 $30\text{ }\text{\AA}/\text{分}$ の条件で、Alq₃を約 $600\text{ }\text{\AA}$ 形成しこれにより有機発光層を得た。この有機発光層の上には、発光層と同条件でTPTEを約 $600\text{ }\text{\AA}$ 形成し、有機正孔輸送層を得た。最後に、陽極30として、蒸着速度約 $150\text{ }\text{\AA}/\text{分}$ でAuを約 $1000\text{ }\text{\AA}$ 形成した。

【0065】以上のようにして得られた有機EL素子の

配線層34に負、陽極30に正の直流定電圧を印加し、さらにTFTのゲート電極36に負の制御用電圧を印加したところ、有機EL部での発光強度を制御できることが確認された。

【0066】【実施形態3】本実施形態3に係る有機EL素子は、発光層からの光を異なる波長に変換して多色発光を可能としたカラーディスプレイなどに用いるため、色変換層を備える。そして、上述の実施形態1及び2において有機EL素子の陰極として用いているGaN系化合物半導体材料をこの色変換層の材料としても用いている。

【0067】GaN系化合物半導体は、バンドギャップが 3.4 eV あり、青色のフォトルミネッセンスを示す材料であるが、この波長を、GaNにInを添加することによって長波長側にシフトさせることができる。例えば、 $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{N}$ に不純物としてZn、Siをドーパした物は、緑色のフォトルミネッセンスを示す。また、 $\text{In}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}\text{N}$ に不純物としてZn、Siをドーパした物は、赤色のフォトルミネッセンスを示す。

【0068】図6は、本実施形態3に係る有機EL素子の概略構成の一例を示している。なお、図6の有機EL素子は、色変換層を除けば、図5に示すTFT内蔵型有機EL素子(実施形態2)の構成と同様であり、対応するものには同一符号を付して説明を省略する。

【0069】ガラス基板20上には、色変換層40として、3つの組成の異なるInGaN層が形成されており、それぞれ青、緑、赤色の色変換層(40B、40G、40R)として用いる。上述のようにGaN半導体は、青色のフォトルミネッセンスを示すため、青色の色変換層は特に必要としないが、ここでは、色変換層としてInGaNを採用し、青色の色変換層40Bとして、例えば、 $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ の組成とした場合を例に説明する。緑色の色変換層40Gは、例えば $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{N}$ の組成であり、また赤色の色変換層40Rは、例えば $\text{In}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}\text{N}$ の組成を有する。なお、本実施形態において、GaNおよびInGaNは、実際には「 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ 」($0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq x+y\leq 1$)で表わされるものである。

【0070】これらの色変換層40の上には、TFTの能動層及び有機ELの陰極を兼用するn型GaN層32が形成されており、その上には、有機層24が形成されている。本実施形態3のように色変換を行う場合、有機層24としては、短波長の光が得られる材料を用いる必要がある。したがって、有機発光層には、青色又はそれよりも短い波長の蛍光を示す材料を用いる。また、有機層24上の所定の領域には、仕事関数の大きな材料を用いた陽極30が形成されている。なお、図6では、各画素毎に隔離された陽極30を形成した例を示しているが、TFTを用いて各有機EL素子を駆動する場合に、有機EL層への注入電流はTFTのゲート電圧で制

御されるため、陽極30は必ずしも分離されている必要はない。

【0071】以上のような構成において、有機EL素子の配線層34に負、陽極30に正の直流定電圧を印加し、さらにTFTのゲート電極36に負の制御用電圧を印加すると、有機層で発光した光が対応する色変換層40(40B、40G、40R)で青色、緑色、赤色にそれぞれ変換されて外部へ射出される。表示するイメージに応じて選択するTFTを制御すれば、対応する素子が発光し所望のイメージが表示可能なフルカラーのディスプレイを実現できる。

【0072】なお、図6及び以上の説明では、各色ごとに色変換層40を形成した後、その上に陰極32を形成しているが、各色変換層40と陰極32とを一体化した構成でもよい。この場合、InGaNに不純物をドーピングしてn型とし、また変換すべき色に応じてInGaNの組成を調整して成膜して色変換層兼用の陰極を形成する。そして、各色に対応した素子については、例えば図5に示すような素子構成とすればよい。

【0073】有機EL素子において発光層からの光の一部を異なる波長の光に変換することで多色発光を可能にしたディスプレイが従来より提案されている(特開平10-177895号公報、特開平9-208944号公報)。これらの技術は複数の発光層を用いることなく低コストで多色発光が可能になるなどの優れた特徴があったが、次のような問題があった。(i)従来技術では色変換層は蛍光色素あるいは蛍光顔料と樹脂などからなるバインダーで形成されている。この色変換層では蛍光量子効率の経時変化が大きく、長時間使用すると蛍光強度が低下し発光色も変わってしまう。(ii)通常は色変換層を形成して、その後にITO膜や有機EL層を形成するが、その過程で色変換層が変質して蛍光効率が低下しやすい。

【0074】しかし、本実施形態3の有機EL素子では、図6のような有機EL素子の色変換層として、例えばInGaNを用いている。InGaNは発光ダイオード(LED)の発光層としても用いられている半導体で、発光効率が高く長時間使用しても特性の低下はほとんどない。また組成を制御することで様々な発光色が実現できるほか、微細加工が容易で高精細な多色発光素子の作製が可能となるとともに、安定な材料であるため後工程における特性低下も全くない。また、陰極材料と共通しているため実質的に陰極の一部として利用することができ、これにより色変換層を発光層(電子輸送層)の直下に形成することができ、発光層での発光を効率よく変換できる。従来は基板上に色変換層-保護層-陽極(ITO膜)-正孔輸送層-発光層(電子輸送層)と順に形成され、色変換層と発光層との間にいくつもの層が入る構造をとっているため、発光層での発光が分散し効率よく色変換をすることができなかった。これに対し、

本実施形態3では、以上のようにInGaN色変換層を用いており、従来と比較して色変換効率が20%向上し、高効率・低コストの多色発光素子を提供することが可能となる。

【0075】

【実施例3】以下に、図6に示すような本実施形態3に係る有機EL素子の製造条件等の一実施例を図7を参照して説明する。

【0076】まず、ガラス基板20上の上全面にスパッタ法により膜厚1 μ mの酸化シリコン(SiO₂)からなる絶縁層50、膜厚0.1 μ mのチタン(Ti)からなる第1犠牲層52を順次形成した。その後、これらの上にフォトリソレジストを一樣に塗布して、フォトリソグラフィにより色変換層に対応する部分のフォトリソレジストを除去した(図7(a)参照)。

【0077】次に、図7(b)のように、残ったフォトリソレジストをマスクとして下層の第1犠牲層52、絶縁層50をエッチングし、その後、フォトリソレジストを除去した。

【0078】続いて、MOCVD法により、温度を300℃に保持しながら、N₂またはH₂を20リットル/分、NH₃を10リットル/分、TMGを1.53 $\times 10^{-4}$ モル/分、TMIを0.02 $\times 10^{-4}$ モル/分、DEZを4.0 $\times 10^{-7}$ モル/分、モノシランを5.0 $\times 10^{-9}$ モル/分で、20分供給して、膜厚約1 μ mのIn_{0.98}Ga_{0.02}Nから成るZnとSiを添加したInGaN54を形成した。

【0079】その後、エッチングにより第1犠牲層52を除去すると、第1犠牲層52の上に形成されたInGaN54が同時に除去されて青色発光の領域、即ち青色の色変換層40Bが形成得られた(図7(d)参照)。

【0080】図7(d)に示すように、試料の上全面にスパッタ法により、膜厚0.1 μ mのチタン(Ti)からなる第2犠牲層56を形成してパターンニングを行った。そして、図7(e)に示すように、MOCVD法により、温度を300℃に保持しながら、N₂またはH₂を20リットル/分、NH₃を10リットル/分、TMGを0.75 $\times 10^{-4}$ モル/分、TMIを0.6 $\times 10^{-4}$ モル/分、DEZを4.0 $\times 10^{-7}$ モル/分、モノシランを5.0 $\times 10^{-9}$ モル/分で、20分供給して、膜厚約1 μ mのIn_{0.93}Ga_{0.07}Nから成るZnとSiを添加したInGaN58を形成した。エッチングにより第2犠牲層56を除去すると、第2犠牲層56の上に形成されたInGaN58が同時に除去されて緑色発光の領域、つまり緑色の色変換層40Gが形成された。

【0081】次に、TMGを0.15 $\times 10^{-4}$ モル/分、TMIを1.0 $\times 10^{-4}$ モル/分では他は同じ条件として同様なプロセスで膜厚約1 μ mのIn_{0.87}Ga_{0.13}Nから成るZnとSiを添加した色変換層を形成することで、赤色発光の領域、つまり赤色の色変換層40Rが

10

20

30

40

50

形成された。

【0082】また、真空蒸着法によってAlを膜厚1 μ m蒸着し、フォトリソグラフィによるパターンニングと湿式エッチングによって、色変換層40の上部の端面に、配線層34を形成した。

【0083】その後、各色変換層40の上に、有機ELの陰極兼TFTの半導体層となるn型GaN32を形成し、スパッタリングによって成膜したSiO₂からなる絶縁層38を形成し、TFT部分を絶縁した。

【0084】更にこれらの上に、有機層24として青色発光層となる亜鉛キレート錯体EMIを真空蒸着によって試料の前面に成膜し、さらに、正孔輸送層TPTEも、試料前面に蒸着した。その後、陽極としてAuを、機械的なマスクを通して発光部の上部に成膜し、マルチカラーの有機EL素子を作製した。

【0085】この素子に、直流電流を流して発光特性を測定したところ、各色変換層を通して得られる光のスペクトルのピーク波長は、それぞれ460nm、530nm、660nmで、光の三原色である青色、緑色、赤色の発光色を示すとともに、発光スペクトルの半値幅が小さく色純度が優れた素子が得られた。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように、この発明においては、有機EL素子の陰極として、バンドギャップが大きく可視光領域で透明で、仕事関数の小さいn型の半導体材料を用いる。したがって、電子、正孔を効率的に有機層に注入可能であるため低電圧で発光輝度の高い素子が得られ、また、電極材料として化学的に安定な材料を用いることができるため素子の耐久性が高まり実用性に優れた素子を得ることができる。

【0087】また、薄膜トランジスタを素子内に内蔵する場合に、該トランジスタの能動層として有機EL素子の陰極を利用すれば、各有機EL素子の発光制御を正確にかつ効率よく行うことができる。

【0088】更に色変換層の材料として、有機EL素子の陰極（薄膜トランジスタの能動層兼用の場合も含む）を構成する半導体材料と共通化することで、化学的に安定な色変換層を得られるとともに、有機層のすぐ近くにこの色変換層を形成することも可能であり有機層で発光した光を効率的に色変換することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図2】 実施形態1の有機EL素子に用いられる各材料の個別のエネルギー準位を示す図である。

【図3】 図2の各材料を積層した場合のエネルギー準位を示す図である。

【図4】 実施例1と比較例1及び2の有機EL素子の発光特性を示す図である。

【図5】 本発明の実施形態2に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図6】 本発明の実施形態3に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図7】 実施形態3に係る有機EL素子の製造工程の一例を説明する図である。

【図8】 従来の有機EL素子の構成を示す図である。

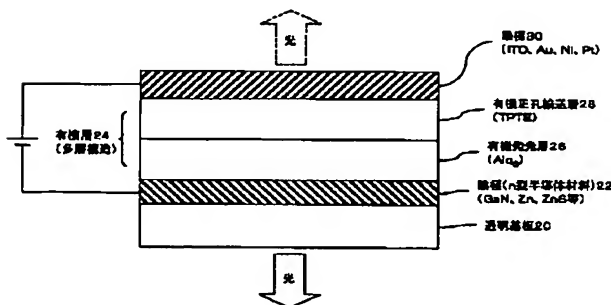
【図9】 従来の有機EL素子に用いられる各材料の個別のエネルギー準位を示す図である。

【図10】 図9の各材料を積層した場合のエネルギー準位を示す図である。

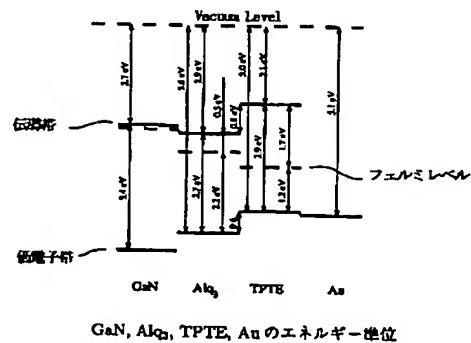
【符号の説明】

20 透明基板、22 陰極、24 有機層、26 有機発光層、28 有機正孔輸送層、30 陽極、32 陰極（TFT能動層兼用陰極）、34 配線層、36 ゲート電極（ショットキーゲート電極）、38、50 絶縁層、40、40B、40G、40R 色変換層、52 第1犠牲層、54、58 InGaN層、56 第2犠牲層。

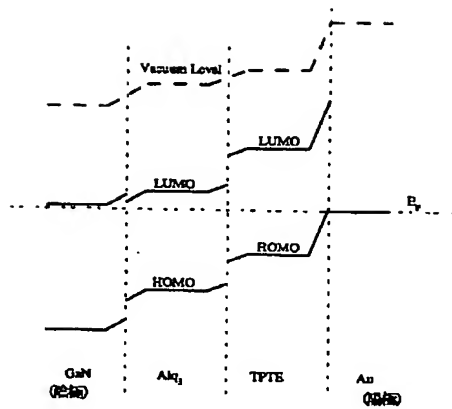
【図1】



【図2】

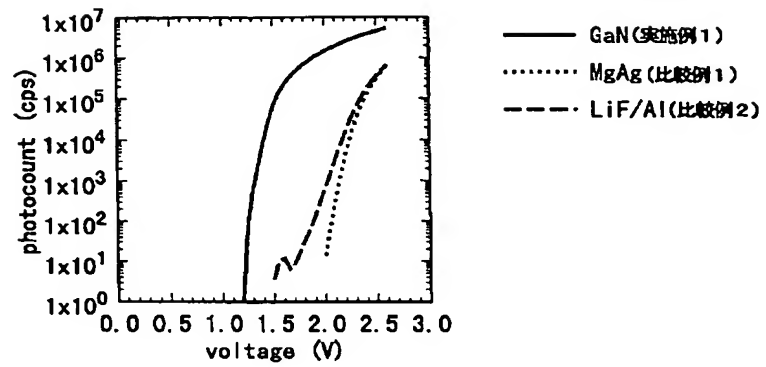


【図 3】

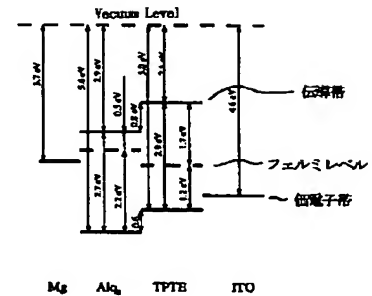


GaN, Alq₃, TPTE, Au のエネルギー準位

【図 4】

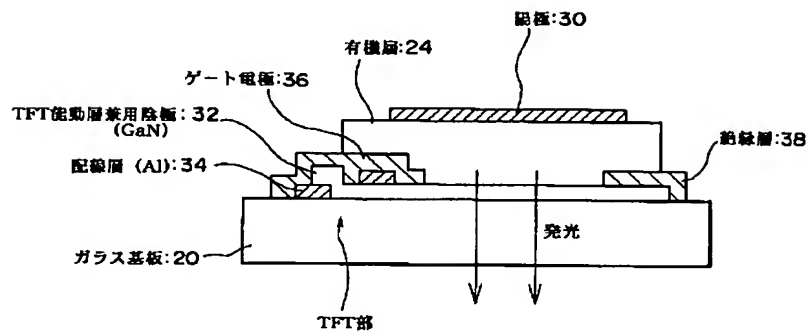


【図 9】

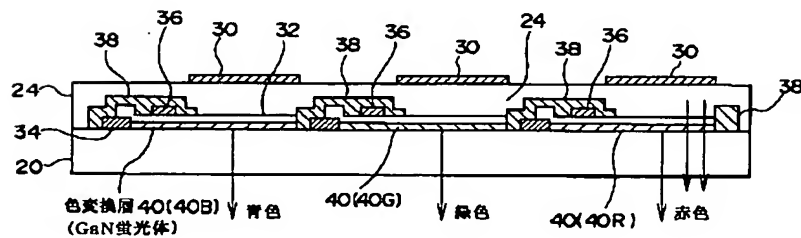


Mg, Alq₃, TPTE, ITO のエネルギー準位

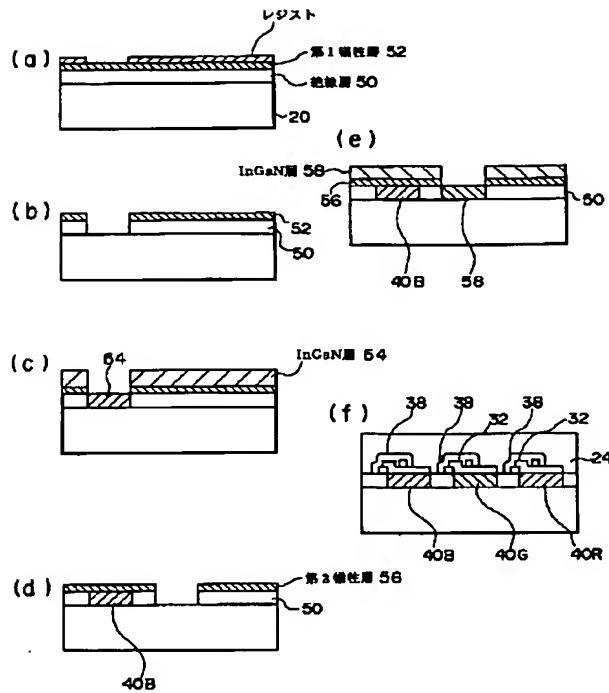
【図 5】



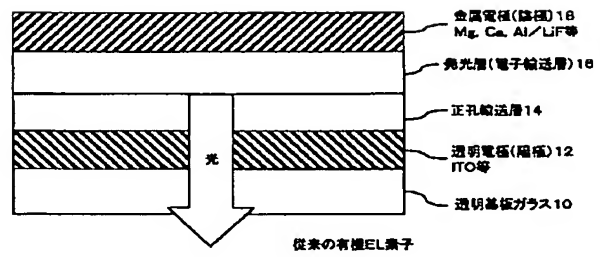
【図 6】



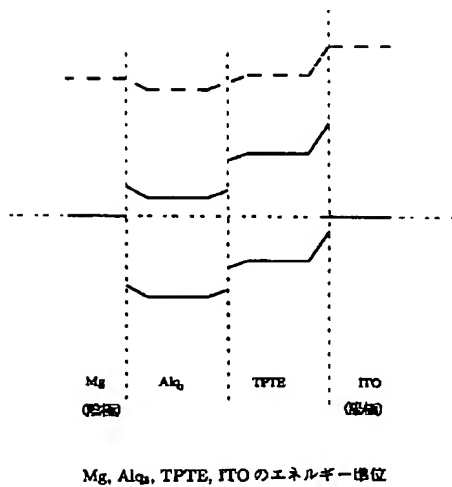
【図7】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 藤川 久喜
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 三浦 篤志
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB12 CB00
DA01 DB03 DC00 EB00 EC00
FA01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.